

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-097870

(43)Date of publication of application : 14.04.1998

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

C01B 31/04

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 08-250636

(71)Applicant : FUJI ELELCTROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 20.09.1996

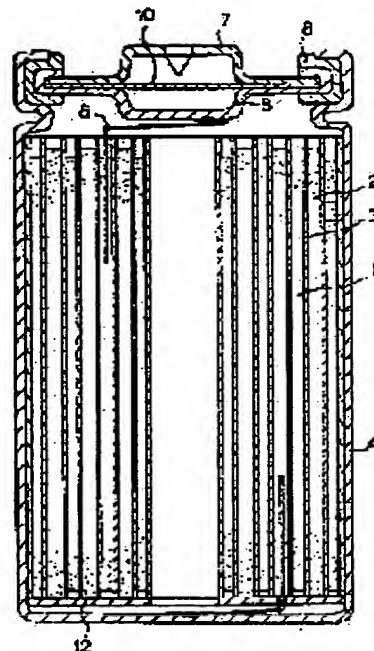
(72)Inventor : SUZUKI TAKASHI  
NAGURA HIDEAKI  
MURATA TOMOYA  
HARADA YOSHIRO

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lithium secondary battery having a larger discharging capacity at ordinary temperature as well as lower temperature even with the employment of a graphitic material for its negative electrode.

**SOLUTION:** A lithium secondary battery includes a negative electrode 2 composed of a graphitic material which has a crystal configuration regionally belonging to at least a hexagonal system and a rhombohedral system as well and has R values of 0.27 or above formulated by  $R = r(101) / [r(101) + h(101)]$ , where  $r(101)$  is its peak intensity at the (101) plane of the hexagonal system appearing in its wide-angled X-ray diffraction curve near  $2\theta/\alpha = 43.3^\circ$  and  $h(101)$  is its peak intensity at the (101) plane of the rhombohedral system appearing in the curve near  $2\theta/\alpha = 44.5^\circ$ . The lithium secondary battery further includes a nonaqueous electrolyte composed of propylene carbonate, ethylene carbonate and a solvent of a lower boiling point. The volume ratio of the ethylene carbonate and the propylene carbonate is set from 2:1 to 1:5, and the total volume of the ethylene carbonate and the propylene carbonate is set between 20 and 80% of that of the electrolyte.



(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40 Z
C 0 1 B 31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04 1 0 1 B
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02 D
4/58		4/58

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平8-250636

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月20日

(71) 出願人 000237721

富士電気化学株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 鈴木 貴志

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気  
化学株式会社内

(72) 発明者 名倉 秀哲

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気  
化学株式会社内

(72) 発明者 村田 知也

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気  
化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 一色 健輔 (外2名)

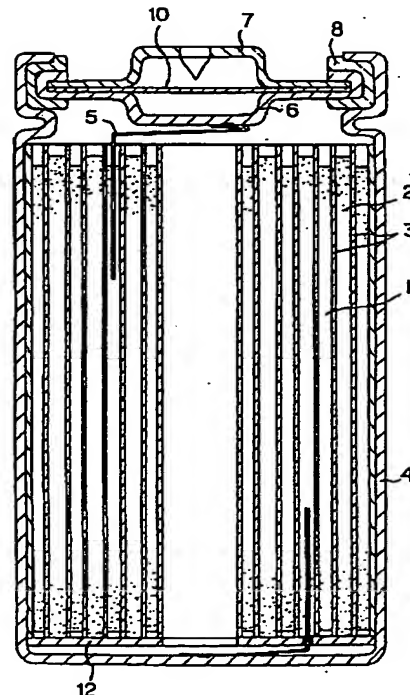
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 負極に黒鉛材料を用いても、常温で大きな放電容量が得られるのみならず、低温でも大きな放電容量が得られるリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 負極2に少なくとも六方晶系及び菱面体晶系に帰属される結晶配列の領域を含有し、広角X線回折曲線の $2\theta/\theta = 43.3^\circ$ 付近に出現する菱面体晶系の(101)面に相当するピークの強度 $r(101)$ と $2\theta/\theta = 44.5^\circ$ 付近に出現する六方晶系の(101)面に相当するピークの強度 $h(101)$ を用いて、 $R値 = r(101) / \{r(101) + h(101)\}$ なる式により定義されるR値が0.27以上であるような黒鉛材料を用い、且つ非水電解液はプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及び低沸点溶媒とで構成され、前記エチレンカーボネートと前記プロピレンカーボネートの体積比が2:1～1:5であって、該エチレンカーボネートと該プロピレンカーボネートとの合計体積量が全電解液量の20～80体積%であるように構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極にリチウムのドーブ・脱ドーブ可能な炭素質材料を用い、正極にリチウムと遷移金属との複合酸化物を用い、電解液として非水溶媒に電解質を溶解した非水電解液を用いてなるリチウム二次電池において、

前記負極炭素質材料は、少なくとも六方晶系及び菱面体晶系に帰属される結晶配列の領域を含有する黒鉛材料であって、広角X線回折曲線の $2\theta/\theta=43.3^\circ$ 付近に出現する菱面体晶系の(101)面に相当するピークの強度 $r(101)$ と $2\theta/\theta=44.5^\circ$ 付近に出現する六方晶系の(101)面に相当するピークの強度 $h(101)$ を用いて下式により定義されるR値が0.27以上であり、前記非水電解液はプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及び低沸点溶媒とで構成され、前記エチレンカーボネートと前記プロピレンカーボネートの体積比が2:1~1:5であって、該エチレンカーボネートと該プロピレンカーボネートとの合計体積量が全電解液量の20~80体積%であることを特徴とするリチウム二次電池。

$$R\text{値} = r(101) / \{r(101) + h(101)\}$$

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、常温での放電容量の向上及び低温特性の改良を図った非水電解液リチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池の炭素材料からなる負極は、充放電サイクル中での容量劣化が少なく優れた耐久性を示すことで注目されている。これは炭素質材料が卓な電位でリチウムの吸蔵・放出を可逆的に行うことが可能であるためで、リチウムと炭素質材料との層間化合物が可逆的に形成されることを利用したためである。

【0003】 例えば、セパレータを介して、十分な量のリチウムを含有する正極、負極としての炭素質材料、および非水系のリチウムイオン導電性電解質で電池を構成すると、この電池は放電状態で組立てが完了することになる。このため、この種の電池は、組立て後に充電しないと放電可能状態にならない。

【0004】 この電池に対して第1サイクル目の充電を行うと、正極中のリチウムは電気化学的に負極炭素質材料の層間にドーブされる。そして放電を行うと、ドーブされていたリチウムは脱ドーブし、再び正極中にもどる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、この場合の炭素質材料の単位重量当たりの電気容量(mAh/g)は、リチウムの吸蔵・放出可能容量によって決まるため、このような負極ではリチウムの電気化学的な可逆的吸蔵量を出来る限り大きくすることが望ましい。

【0006】 この種の電池のように、電池内で電気化学的にリチウムと炭素の層間化合物を生成させる場合(充電操作に相当)、理論的には炭素原子6個に対してリチウム原子1個の割合で吸蔵された状態が上限、つまりリチウムと炭素質材料の層間化合物の飽和組成となる。

【0007】 このような条件を満たす負極炭素質材料として、従来よりある種の有機系高分子化合物またはその複合物を、種々の方法によって炭素化或いは黒鉛化されたものが使用されてきた。また天然黒鉛や土状黒鉛のように天然に存在する炭素質物質も検討されている。これらの中でも結晶化がある程度以上に発達した黒鉛材料は、リチウムの吸蔵・放出量が大きく、なおかつ作動電位が全領域に渡って卑で平坦であるため特に注目されている。

【0008】 一方、この種の電池に用いられる電解液の溶媒としては、高誘電率溶媒と低沸点溶媒とを混合して用いるのが一般的である。高誘電率溶媒と低沸点溶媒とを適正な配合比で配合した混合溶媒を非水溶媒とする電解液は、特に高い電導率を発揮し、この種の電解液を用いた電池の充放電特性は極めて良好であることが確認されている。

【0009】 しかしながら、黒鉛材料は高誘電率溶媒の一つであるプロピレンカーボネート(以下PCと略記)との反応性が非常に高いという欠点がある。例えば高誘電率溶媒としてPCのみを含んだ電解液中で電気化学的にリチウムをドーブさせると、その初期充電時においてはPCが還元分解する反応のみが優先して進行してしまい、黒鉛材料にドーブされるリチウム量は極く僅かとなる。このため、実用的に満足できる容量を到底確保できないという問題がある。

【0010】 また、高誘電率溶媒の一部にPCを含んだ電解液中で電気化学的にリチウムをドーブさせると、その初期充電時において、リチウムが黒鉛層間にドーブされる反応と共にPCが還元分解する反応も同時に競争反応として進行するため、初期充放電サイクル時に大きな不可逆容量が発生してしまう。このため、以後の充放電サイクルでは恒常的に容量が減少したままで充放電が繰り返されることになる。

【0011】 すなわち、充放電反応はリチウムイオンが正極側から負極側、負極側から正極側に移動することによって行われ、その移動可能な容量が当該電池の充放電容量となるが、前述の如く第一サイクルにおける脱ドーブ時に移動可能な容量が減少してしまうと、以後のサイクルにおいて恒常的に容量が減少したままで充放電が繰り返されることになり、このため電池の容量が減少するという欠点がある。

【0012】 従って、通常この種の電池の負極材料として黒鉛材料を用いる場合には、高誘電率溶媒としてエチレンカーボネート(以下ECと略記)を採用するのが一般的であった。ECはPCとは異なりこの問題を回避で

きるからである。

【0013】ところが、高誘電率溶媒としてECのみを用いた場合、常温の充放電特性は満足できるものの、特に0℃以下の低温で得られる充放電容量は常温の場合と比較して著しく小さいという欠点があった。この問題は高誘電率溶媒としてECを用いた場合の電解液の粘度がPC等の場合と比較して非常に大きいことに起因するものと考えられる。

【0014】本発明は、以上の問題点を解決するものであって、その目的は、負極に黒鉛材料を用いても、常温で大きな放電容量が得られるのみならず、低温でも大きな放電容量が得られるリチウム二次電池を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明では、負極にリチウムのドーブ・脱ドーブ可能な炭素質材料を用い、正極にリチウムと遷移金属との複合酸化物を用い、電解液として非水溶媒に電解質を溶解した非水電解液を用いてなるリチウム二次電池において、前記負極炭素質材料は、少なくとも六方晶系及び菱面体晶系に帰属される結晶配列の領域を含有する黒鉛材料であって、広角X線回折曲線の $2\theta/\theta=43.3^\circ$ 付近に出現する菱面体晶系の(101)面に相当するピークの強度 $r(101)$ と $2\theta/\theta=44.5^\circ$ 付近に出現する六方晶系の(101)面に相当するピークの強度 $h(101)$ を用いて、 $R値=r(101)/\{r(101)+h(101)\}$ なる式により定義されるR値が0.27以上であり、前記非水電解液はプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及び低沸点溶媒とで構成され、前記エチレンカーボネートと前記プロピレンカーボネートの体積比が2:1~1:5であって、該エチレンカーボネートと該プロピレンカーボネートとの合計体積量が全電解液量の20~80体積%であることを特徴としている。

【0016】ここで用いられる黒鉛材料としては、前述のように、少なくとも六方晶系及び菱面体晶系に帰属される結晶配列の領域を含有する黒鉛材料であって、広角X線回折曲線の $2\theta/\theta=43.3^\circ$ 付近に出現する菱面体晶系の(101)面に相当するピークの強度 $r(101)$ と $2\theta/\theta=44.5^\circ$ 付近に出現する六方晶系の(101)面に相当するピークの強度 $h(101)$ を用いて定義されるR値が0.27以上の黒鉛材料に限定される。

【0017】ここで広角X線回折曲線の $2\theta/\theta=43.3^\circ$ 付近に出現するピークは菱面体晶系の(101)面に帰属され、 $2\theta/\theta=44.5^\circ$ 付近に出現するピークは六方晶系の(101)面に帰属されることは周知の事実である(例えば、炭素材料入門/炭素材料学会編、昭和54年11月発行等参照)。

【0018】R値が0.27以下である場合にはPCとの反応性が高く、PCを含んだ電解液中で充放電を行っ

た場合、初期充放電効率及び充放電容量が低下するため好ましくない。

【0019】前述の如く示した黒鉛材料は以下のように比較的簡単な操作によって製造することが可能である。例えば約1000℃以上の温度で熱処理された易黒鉛化炭素材料を黒鉛化した後ジェットミル等の衝撃型粉砕機で粉砕することによって製造可能である。黒鉛化処理の温度及び処理時間は、粉砕後の黒鉛材料が少なくとも六方晶系及び菱面体晶系に帰属される結晶配列の領域を含有する黒鉛材料であって、広角X線回折曲線の $2\theta/\theta=43.3^\circ$ 付近に出現する菱面体晶系の(101)面に相当するピークの強度 $r(101)$ と $2\theta/\theta=44.5^\circ$ 付近に出現する六方晶系の(101)面に相当するピークの強度 $h(101)$ を用いて定義されるR値が0.27以上であるように適宜設定して差し支えないが、例えば窒素ガスまたはアルゴンガス等の不活性ガス気流中、昇温速度1~100℃/分、到達温度2500~3200℃、保持時間0~30時間程度の条件で行えばよい。

【0020】また、前述のようなコークス類の他にも人造黒鉛粉末等も使用することが可能である。また天然黒鉛ブロックをそのままジェットミル等の衝撃型粉砕機で粉砕することによっても製造可能である。一般的に生成直後の人造黒鉛ブロック、または天然黒鉛ブロックは、その大部分が六方晶系の黒鉛に帰属され菱面体晶系の黒鉛は殆ど含まれていないのが実状である。しかしこれらの黒鉛ブロックを適当に粉砕することで菱面体晶系に帰属される黒鉛の割合が増加し、上記物性値を有した黒鉛材料が製造可能となる。

【0021】ここで粉砕する場合の粉砕機に衝撃型の粉砕機であるジェットミルを用いるのが好ましい理由は、ボールミルのような磨砕型粉砕機を用いると黒鉛の結晶構造が破壊され充放電容量が減少してしまうからである。これに対し、ジェットミルは風力エネルギーを利用して粒子同志の衝突を図ることで、微粉砕を有効に行なう粉砕機であり、1m/sec以上の速度で粉砕することを特長としている。

【0022】また、本発明では前述の如く、ある特定の物性値を有した黒鉛材料を用いると共に、低温での放電特性を確保するために、電解液としてECとPCとの体積比を2:1から1:5の範囲にして、且つECとPCとの合計体積量を全電解液量の20~80体積%含ませることを特徴としているが、これはECとPCとの体積比が2:1よりもECの含有体積量が大きくなった場合、常温での放電特性は比較的満足できるものの、低温で得られる放電容量が著しく小さくなるため好ましくなく、またECとPCの体積比が、1:5以上にPCの含有体積量が大きくなった場合、黒鉛材料とPCとの反応性が高まり、初期充電過程での不可逆容量が増加することによって電池容量が減少するため好ましくないからである。

10

20

30

40

50

【0023】リチウムイオンが黒鉛材料にインターカレーションする場合は、ベンゼン環が同一平面状に連なって形成される六角網面部分（ベールブレン）の端部（エッジ）より侵入することになる。従ってこの部分の結晶配列に起因する状態は初期リチウムドープ過程における不可逆容量の発生機構に大きく関与していると考えられる。黒鉛材料に菱面体晶が適度に含まれている場合はエッジでの反応性を低下させる作用を有していると考えられる。

【0024】従って菱面体晶系に帰属されるエッジ部分が電気化学的にリチウムをドープする場合に、そのエッジ部分でPCが還元分解する反応を抑制しているため、PCをある程度まで含有した電解液を用いても初期不可逆容量の増加を抑制することができる。

【0025】一方、前述のように電解液の溶媒としては、高誘電率溶媒と低粘度溶媒とを混合して用いるのが一般的であり、高誘電率溶媒としてPC及びECを用い、適当な低粘度溶媒を配合した電解液を電解液に用いる場合に、本発明では全電解液量に対する高誘電率溶媒の量は20から80体積%に限定しているが、これは20体積%以下、または80体積%以上であると、常温での放電容量が低下するため好ましくないからである。

【0026】また、低粘度溶媒は非水溶媒の粘度を低減するためのものであり、この種の電池に用いられるものであれば何れも使用可能であり、例示するのであればジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、1、3-ジオキソラン、4-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート等があげられる。

【0027】非水電解液としては、有機溶媒と電解質を適宜組み合わせ調整されるが、これら電解質もこの種の電池に用いられるものであれば何れも使用可能であり、例示すれば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCl}$ 等である。

【0028】この場合、正極材料としてはこの種の電池に使用されるものであれば如何なるものであってもよいが、特に十分な量のリチウムを含んだ材料を用いることが好ましい。例えば $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ や一般式 $\text{LiMO}_2$ （ただしMはCo、Niの少なくとも一種を表す。従って、例えば $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 等）で表される複合金属酸化物やリチウムを含んだ層間化合物が好適である。

【0029】また、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 等のリチウムを含まない金属カルコゲン化物を正極として使用する場合には、予めこれらの正極を完全放電状態または部分的な放電状態、即ちリチウムをドープした状態にしておくことが望ましい。またその他に、ポリアセン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリ

アニリン等の導電性高分子も使用することができる。

【0030】従って、本発明のように負極に少なくとも六方晶系及び菱面体晶系に帰属される結晶配列の領域を含有し、広角X線回折曲線の $2\theta/\theta=43.3^\circ$ 付近に出現する菱面体晶系の(101)面に相当するピークの強度 $r(101)$ と $2\theta/\theta=44.5^\circ$ 付近に出現する六方晶系の(101)面に相当するピークの強度 $h(101)$ を用いて、 $R\text{値}=r(101)/\{r(101)+h(101)\}$ なる式により定義されるR値が0.27以上であるような黒鉛材料を用い、且つ非水電解液はプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及び低沸点溶媒とで構成され、前記エチレンカーボネートと前記プロピレンカーボネートの体積比が2:1~1:5であって、該エチレンカーボネートと該プロピレンカーボネートとの合計体積量が全電解液量の20~80体積%であるように構成すれば、PCとの高い反応性という黒鉛材料特有の問題を回避できるため、負極に黒鉛材料を用いた場合でさえもPCを含んだ電解液を使用することが可能となり、非水電解液二次電池の低温における放電特性を飛躍的に改善し得る。

【0031】

【発明の実施の形態】以下に、本発明に係るリチウム二次電池の好適な実施の形態について、添付図面を参照して詳細に説明する。

【0032】【負極の黒鉛材料】マダガスカル産の天然黒鉛粉末をジェットミルで粉碎した。この粉末をサンプル1とする。

【0033】石油コークスブロックを窒素ガス気流中3200℃で50時間処理した人造黒鉛粉末をジェットミルで粉碎するとともに、その粉碎時間を制御することによって3種の試料を作製した。これらをサンプル2-1、2-2、2-3とする。

【0034】無煙炭ブロックを窒素ガス気流中3000℃で10時間処理した人造黒鉛粉末をジェットミルで粉碎するとともに、その粉碎時間を制御することによって3種の試料を作製した。これらをサンプル3-1、3-2、3-3とする。

【0035】石炭系ピッチコークスを窒素ガス気流中3200℃で50時間処理した人造黒鉛粉末をジェットミルで粉碎するとともに、その粉碎時間を制御することによって2種の試料を作製した。これらをサンプル4-1、4-2とする。

【0036】平均粒径が100μm程度の予め粗粉碎された石炭系ニードルコークスを窒素ガス気流中3200℃で50時間処理した人造黒鉛をサンプル5-1とする。このサンプル5-1をジェットミルで粉碎した試料をサンプル5-2とする。

【0037】先ず、これらの黒鉛材料のX線回折図形を測定した。

【0038】この時に用いた粉末X線広角回折測定装置

は、ガイガーフレックス型である。X線はCuK $\alpha$ 線を用い、CuK $\beta$ 線はニッケルフィルターによって除去した。X線管球への印可電圧及び電流は、40kV及び40mAである。回折図形測定の際のX線回折系のスリットは、DS=1°、SS=1°、RS=0.15mmである。計数管の操作速度は1/4°/minとし、操作は2 $\theta$ / $\theta$ =41°~48°であり、低角度側から高角度側へ操作した。得られた回折図形は回折曲線をガウス\*

\*関数に近似してピーク分離を行ない、前述のR値を算出した。

【0039】これらの結果を図1~11に示す。またレーザー回折式粒度測定装置により粒度分布を測定した。これらの結果を下表1に示す。

【0040】

【表1】

Sample No	累積10%	累積50%	累積90%	R値
Sample 1	5.2	17.8	44.8	0.333
Sample 2-1	7.5	22	45	0.271
Sample 2-2	3.5	8.1	15	0.364
Sample 2-3	1.7	3.2	5	0.442
Sample 3-1	5	16.7	45	0.115
Sample 3-2	3	7.5	15.5	0.228
Sample 3-3	1.8	3.5	5.8	0.212
Sample 4-1	3.1	8.9	27	0.236
Sample 4-2	0.1	0.5	1	0.593
Sample 5-1	43	98	300	0.0726
Sample 5-2	2.7	7.07	14.5	0.343

【予備試験】各々の黒鉛材料については、リチウムの可逆容量を以下のようにして測定した。

【0041】まず、黒鉛材料にバインダーとなるポリテトラフルオロエチレンを3重量%相当量加えて混練・造粒後、40mgを秤取り、円筒型のペレットを作製した。このペレットを150℃で5時間減圧乾燥した後、ニッケルメッシュに圧着し、図12に示されているようなコイン型テストセルを露点-40℃以下の除湿雰囲気で作製した。このテストセルの寸法は、直径20mm、高さ1.6mmである。

【0042】図12において、セパレータはポリプロピレン製多孔性質膜、対極はリチウム金属であり、電解液は下記に示した組成の6種類の有機電解液1~6を用いた。この6種類の電解液は、電解質として1M(1mol/l)のLiPF<sub>6</sub>が含有され、溶媒としてはPC、EC、ジエチルカーボネート(以下、DECと略記する)で構成されている。なお、PC、EC、DECの前

の数値は体積比率を示すものであり、数値記載のない部分は1であることを指している。作成後のセルは0.5mAの定電流で、放電終止電圧5mV、充電終止電圧1.0Vとして充放電を行った。なお、ここで用いたテストセルで放電とは黒鉛材料にリチウムがドーブする反応を指し、充電とは黒鉛材料にドーブされたリチウムが脱ドーブする反応を指している。この結果を下表2に示す。

【0043】

電解液1	1M LiPF <sub>6</sub> / EC+DEC
電解液2	1M LiPF <sub>6</sub> / PC+ 3EC+ 4DEC
電解液3	1M LiPF <sub>6</sub> / PC+ 2EC+ 3DEC
電解液4	1M LiPF <sub>6</sub> / 3PC+EC+ 4DEC
電解液5	1M LiPF <sub>6</sub> / 5PC+EC+ 6DEC
電解液6	1M LiPF <sub>6</sub> / 6PC+EC+ 7DEC

【表2】

材 料 名		電解液 1	電解液 2	電解液 3	電解液 4	電解液 5	電解液 6
Sample 1	効率	78	78	78	78	74	62
	容量	350	350	350	350	345	320
Sample 2-1	効率	76	76	76	76	72	61
	容量	350	350	348	345	340	310
Sample 2-2	効率	82	82	82	82	78	66
	容量	355	355	354	354	350	315
Sample 2-3	効率	85	85	85	85	81	68
	容量	355	355	355	355	353	320
Sample 3-1	効率	79	71	63	55	47	39
	容量	350	342	338	320	303	250
Sample 3-2	効率	79	71	63	53	46	38
	容量	350	340	335	330	312	284
Sample 3-3	効率	75	68	60	57	49	41
	容量	345	335	330	325	307	279
Sample 4-1	効率	76	68	61	60	51	43
	容量	354	344	339	334	316	288
Sample 4-2	効率	76	76	76	76	72	61
	容量	330	330	330	328	320	296
Sample 5-1	効率	90	63	54	40	51	24
	容量	330	330	321	308	278	255
Sample 5-2	効率	78	78	78	78	74	62
	容量	330	330	330	330	325	313

以上の結果より明らかなように、R値が0.27以上の黒鉛は、電解液6を除く電解液中で、PCが含まれた電解液を用いても初期効率が低下せず、且つこれに伴う容量の低下がほとんど見られず、比較的安定して作動している。一方、R値が0.27以下の黒鉛材料は、PCの含有率が高くなるに従って充放電容量が小さくなりなおかつ初期充放電効率が低下するため好ましくない。

【0044】なお、R値が0.593以上の黒鉛材料は今回の実験に用いたサンプルの中には見出せなかったが、その定性的な特性から言って十分に負極の黒鉛材料として好ましいと推定できる。

【0045】〔電池の作製〕第13図は、従来から知られている巻回式非水電解液二次電池の断面図である。同図において1は正極板であり、正極活物質の $\text{LiCoO}_2$ と導電材のカーボン粉末と結着剤のPTFEの水性ディスパージョンを重量比で100:10:10の割合で混合し、水でペースト状に混練したものを厚さ30 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗着した後、乾燥、圧延し、所定の大きさに切断して帯状正極シートを作製した。

【0046】このシートの一部をシートの長手方向に対して垂直に合剤を掻き取り、チタン製正極リード板を集電体上にスポット溶接して取りつけた。活物質の $\text{LiCoO}_2$ は酸化コバルト( $\text{CoO}$ )と炭酸リチウム( $\text{Li}$

$\text{CO}_3$ )をモル比で2:1に混合し、空気中で900℃、9時間加熱したものを用いた。また上記の材料の混合比率のうちPTFEの水性ディスパージョンの割合はそのうちの固形分の割合である。

【0047】2は負極炭素材料極で炭素質粉末と結着剤のPTFEの水性ディスパージョンを重量比で100:5の割合で混練したものをニッケル製エキスパンドメタルに圧入し、乾燥後所定の大きさに切断し、帯状負極シートを作製した。このシートの一部をシートの長手方向に対して垂直に合剤を掻き取り、ニッケル製負極リード板を集電体上にスポット溶接して取りつけた。なお、PTFEの比率は上記と同様固形分の割合である。ここで炭素質粉末には、前述のサンプル2-3を用いた。

【0048】これら正極と負極を3のポリプロピレン製の多孔質フィルムセパレータを介して渦巻き状に巻回し、ケース4内に挿入する。挿入後5のチタン製リードを6のステンレス製封口板にスポット溶接する。7はアルミニウム製の正極キャップ兼正極端子で予め封口板6にスポット溶接する。8はポリプロピレン製の絶縁板であり、9は同じくポリプロピレン製の絶縁ガasketである。10は電池に異常がおきて、電池内圧が上昇した場合に内部のガスが外部へ放出されるように取り付けてある安全弁である。12はポリプロピレン製絶縁底板



で、巻回時に生じる空間Aと同面積になるように穴が開いている。

【0049】以上の操作の後、電解液（2.3ml）を注入し封口する。用いた電解液は、前述の電解液1～6である。完成電池のサイズは単3形（14.5φmm×50mm）である。

\*

	電解液1	電解液2	電解液3	電解液4	電解液5	電解液6
20℃	390	390	390	390	375	286
-20℃	120	128	264	273	271	117

上記の電解液の溶媒は、高誘電率溶媒としてのECまたはPC及びECと、低沸点溶媒としてのDECとの体積比を1：1にした場合であり、PC及びECの体積比を種々に変化させた場合の充放電容量が示されている。

【0052】上記の表に示されているように、本発明の範囲内である、ECとPCの体積比が2：1～1：5である場合（電解液3，4，5）には、常温での放電特性が比較的大きく、且つ-20℃での放電容量も260mAh以上を確保している。これに対して電解液6の場合では20℃で得られる容量も小さくなっているが、これは黒鉛材料の初期充放電効率が低いことが原因であると

考えられる。  
【0053】また、上記実施例と同様な方法で電池を作製し、以下に示された種々の溶媒に1mol/lのLiPF<sub>6</sub>を溶解させた電解液を注液して電池を完成させ、混合系高誘電率溶媒と低沸点溶媒との比率に対する初期放電容量の関係を調べる試験を下記の様な方法で行なった。

【0054】すなわち、各々の電解液の溶媒は高誘電率溶媒のECとPCの混合体積比率が2：1、1：1、1：5の場合について、混合系高誘電率溶媒と低沸点溶媒の体積比率を種々に変化させ、前述のような充放電条件で第一サイクルの充放電を行なって初期放電容量を確認し、混合系高誘電率溶媒と低沸点溶媒との比率に対する初期放電容量をプロットした。その結果を図14～16に示す。

【0055】図14～16から明らかなように、ECとPCとの混合体積比率に関係なく、PC及びECの混合高誘電率溶媒の合計体積量が、全電解液量の20～80体積%である場合には常温における初期放電容量が比較的大きく、350（mAh）以上が確保されている。なお、本実施例では低沸点溶媒としてDECを例にとって説明を行ってきたが、DECに限らず他の低沸点溶媒でも同様な傾向にあることを確認した。他の低沸点溶媒とは、前述のようにジメトキシエタン、ジエチルエーテル、1，3-ジオキソラン、4-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート等である。

【0056】

\*【0050】〔電池の試験〕常温で電池を100mAの定電流で4.2Vまで充電し、20℃及び-20℃で放電させた。この時に得られた容量を各電解液毎に下表3に示す。

【0051】

〔表3〕

	電解液1	電解液2	電解液3	電解液4	電解液5	電解液6
20℃	390	390	390	390	375	286
-20℃	120	128	264	273	271	117

【発明の効果】以上、実施例で詳細に説明したように、本発明に係るリチウム二次電池のように、負極に少なくとも六方晶系及び菱面体晶系に帰属される結晶配列の領域を含有し、広角X線回折曲線の $2\theta/\theta=43.3^\circ$ 付近に出現する菱面体晶系の（101）面に相当するピークの強度 $r$ （101）と $2\theta/\theta=44.5^\circ$ 付近に出現する六方晶系の（101）面に相当するピークの強度 $h$ （101）を用いて、 $R\text{値}=r(101)/\{r(101)+h(101)\}$ なる式により定義されるR値が0.27以上であるような黒鉛材料を用い、且つ非水電解液はプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及び低沸点溶媒とて構成され、前記エチレンカーボネートと前記プロピレンカーボネートの体積比が2：1～1：5であって、該エチレンカーボネートと該プロピレンカーボネートとの合計体積量が全電解液量の20～80体積%であるように構成すれば、PCとの高い反応性という黒鉛材料特有の問題を回避できるため、負極に黒鉛材料を用いた場合でさえもPCを含んだ電解液を使用することが可能となり、非水電解液二次電池の低温における放電特性を飛躍的に改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】負極材料として用いる黒鉛のサンプル1のX線回折図形である。

【図2】同上、サンプル2-1の回折図形である。

【図3】同上、サンプル2-2の回折図形である。

【図4】同上、サンプル2-3の回折図形である。

【図5】同上、サンプル3-1の回折図形である。

【図6】同上、サンプル3-2の回折図形である。

【図7】同上、サンプル3-3の回折図形である。

【図8】同上、サンプル4-1の回折図形である。

【図9】同上、サンプル4-2の回折図形である。

【図10】同上、サンプル5-1の回折図形である。

【図11】同上、サンプル5-2の回折図形である。

【図12】予備試験に用いたコイン型テストセルの断面図である。

【図13】本実施例の巻回式非水電解液リチウム二次電池の断面図である。

【図14】混合系高誘電率溶媒と低沸点溶媒との比率に対する初期放電容量の関係を調べた実験結果のグラフ

で、比率が2：1の場合のものである。



【図15】 同上、比率が1:1の場合のものである。

【図16】 同上、比率が1:5の場合のものである。

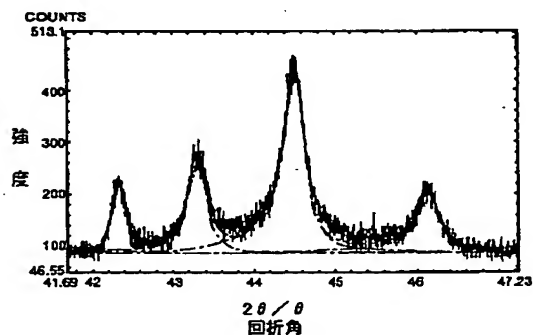
【符号の説明】

- 1 正極板
- 2 負極（炭素材料極）
- 3 多孔質フィルムセパレータ
- 4 ケース
- 5 リード

- \* 6 封口板
- 7 正極キャップ兼正極端子
- 8 絶縁板
- 9 絶縁ガasket
- 10 安全弁
- 11 負極リード板
- 12 絶縁底板

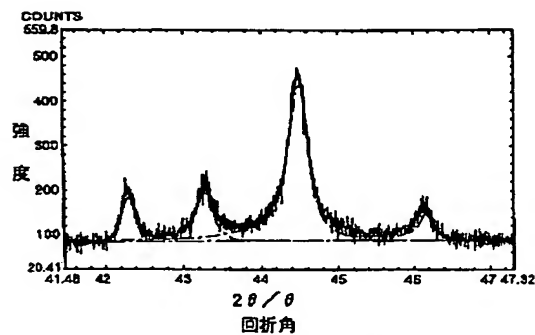
\*

【図1】



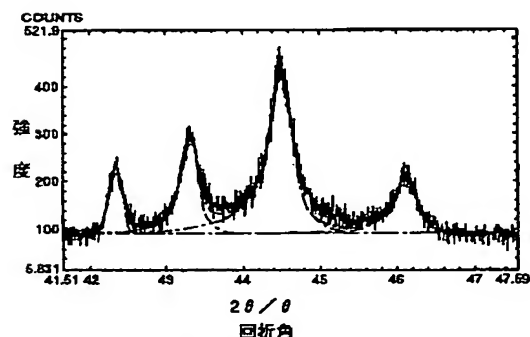
SAMPLE 1 のX線回折図形

【図2】



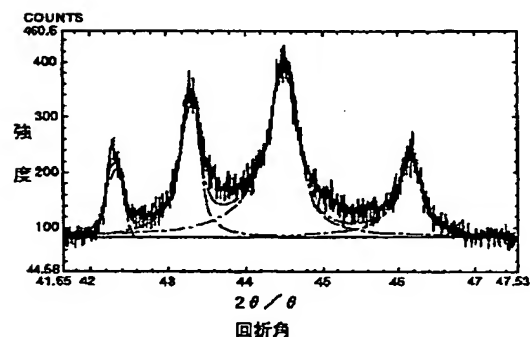
SAMPLE 2-1 のX線回折図形

【図3】



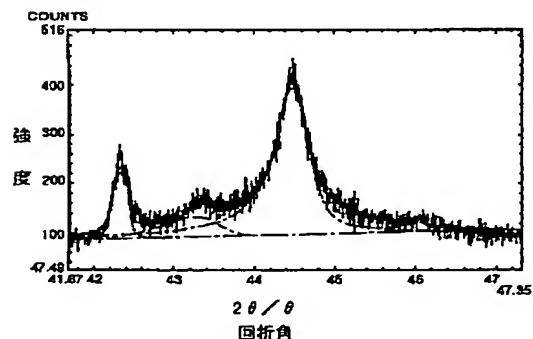
SAMPLE 2-2 のX線回折図形

【図4】



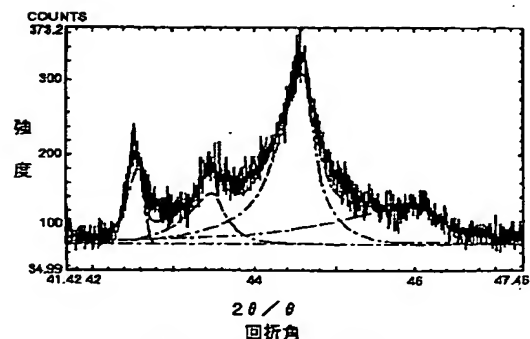
SAMPLE 2-3 のX線回折図形

【図5】



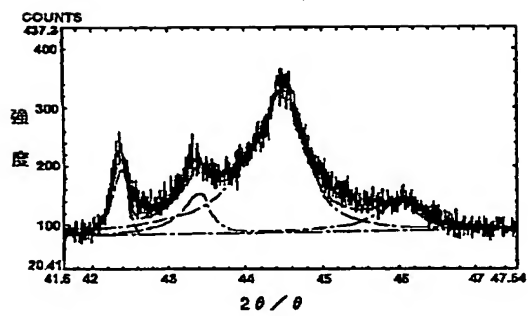
SAMPLE 3-1 のX線回折図形

【図6】



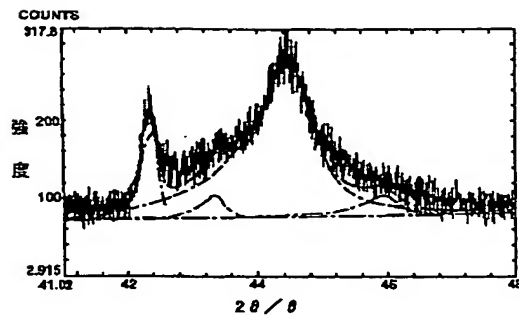
SAMPLE 3-2 のX線回折図形

【図7】



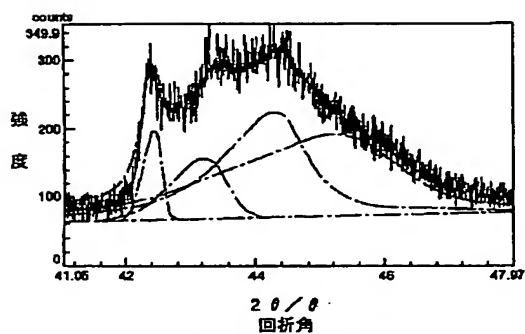
SAMPLE 3-3のX線回折図形

【図8】



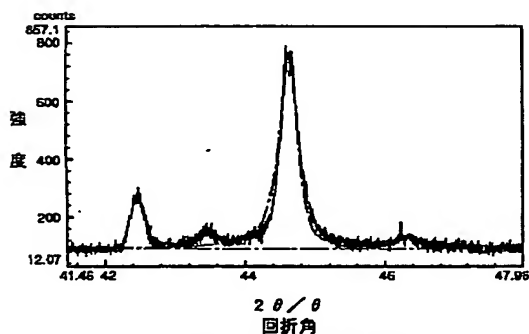
SAMPLE 4-1のX線回折図形

【図9】



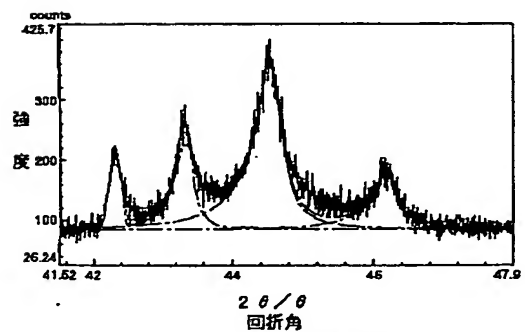
Sample 4-2のX線回折図形

【図10】



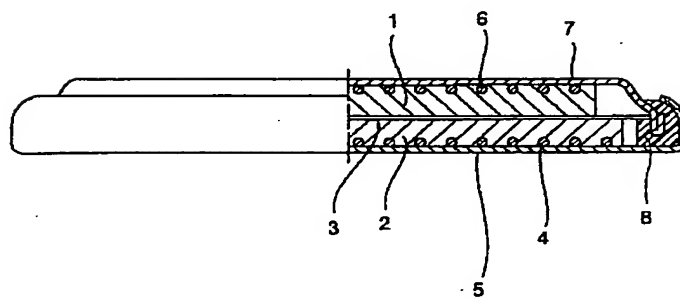
Sample 5-1のX線回折図形

【図11】

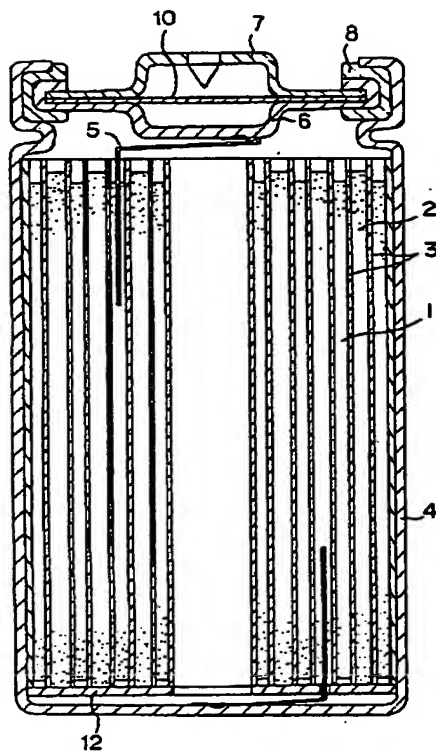


Sample 5-2のX線回折図形

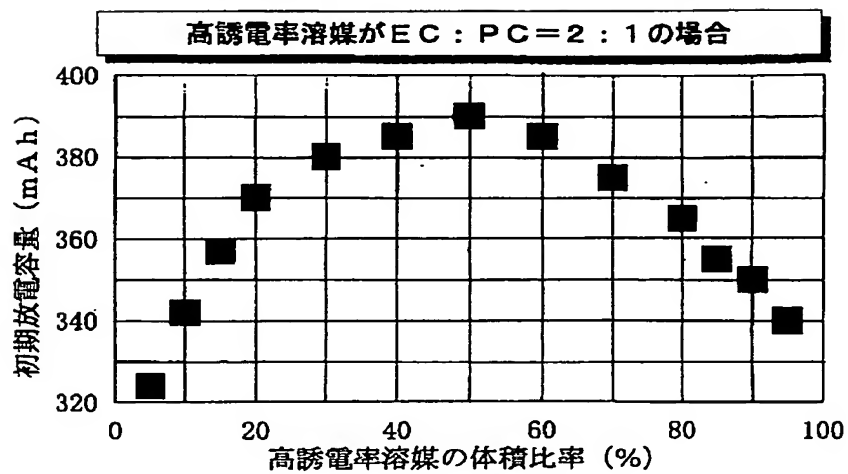
【図12】



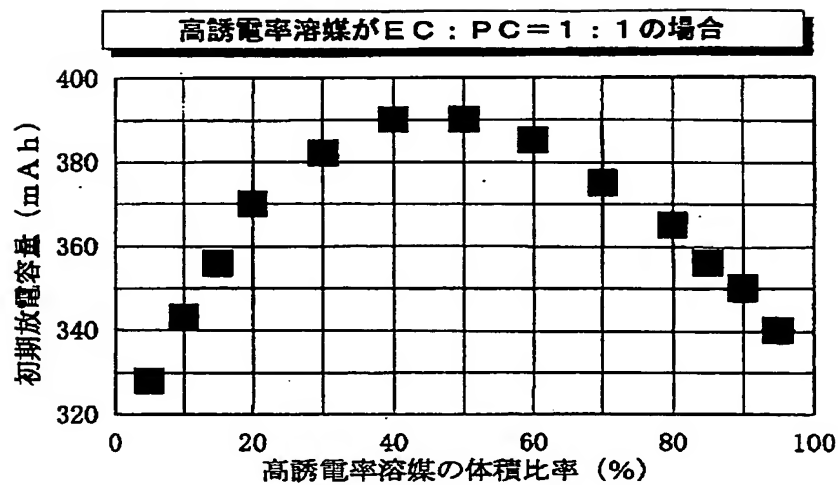
【図 13】



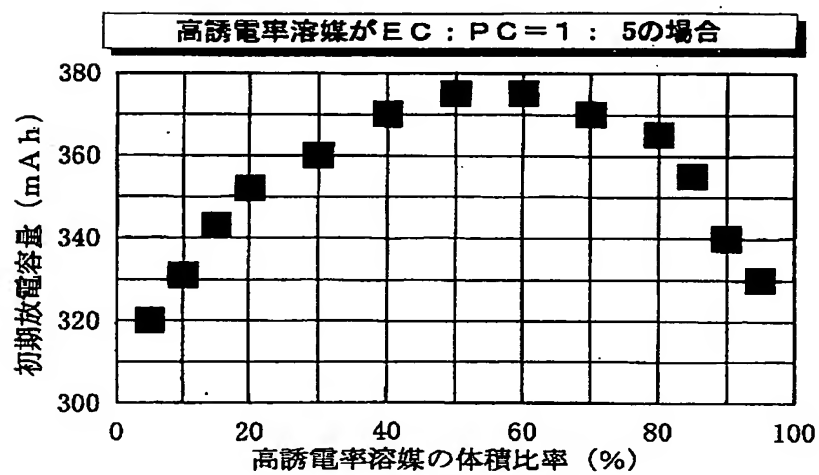
【図 14】



【図15】



【図16】



フロントページの続き

(72)発明者 原田 吉郎  
 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気  
 化学株式会社内